

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

②

Int. Cl. 7

C 07 C 67/08

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 03 195 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 25 03 195

⑫

Aktenzeichen: P 25 03 1952-42

⑬

Anmeldetag: 27. 1. 75

⑭

Offenlegungstag: 29. 7. 76

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

1

⑲

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen

⑳

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

㉑

Erfinder:

Bremus, Norbert, Dipl.-Ing., 4018 Langenfeld;  
Jeromin, Lutz, Dipl.-Ing. Dr.; Neumann, Fritz, Dipl.-Ing., 4000 Düsseldorf;  
Peukert, Eberhard, Dipl.-Ing., 4010 Hilden

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 25 03 195 A1

2503195

Patent- und Gebrauchsmusterhilfsanmeldung D 4897

"Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen im Gegenstrom in Gegenwart eines Katalysators.

Es sind bereits verschiedene Veresterungsverfahren bekannt. So hat man bereits kontinuierlich bei Atmosphärendruck in einer Bodenkolonie im Gegenstrom Fettsäuren mit Alkohol verestert (Chemiker-Zeitung/Chem. Apparatur 87. Jahrgang (1963) Nr. 18, Seiten 661 bis 666). Auch ist schon eine Reaktionskaskade zur Veresterung von Fettsäuren mit wasserlöslichen Alkoholen vorgeschlagen worden (Chemische Technik 24. Jg., Heft 4, April 1972, Seiten 208 und 209).

Fernerhin hat man schon Harzsäure mit Methanol bei Temperaturen über 250° C unter hohem Druck verestert (Chemical Engineering Series, Groggins, Seiten 638 bis 639).

- 2 -

609831/0936

2503195

2

Für kontinuierliche Reaktionsverfahren, bei denen Alkohole als Reaktionspartner beteiligt sind, ist schließlich ein zweistufiges Verfahren bekannt geworden. Hierbei werden die Reaktionen in einem Vor-Reaktor und dem Abtriebsteil einer Rektifikationskolonne durchgeführt, deren Verstärkungssäule zur Abtrennung eines Alkohol-Azeotrops vom überschüssigen Alkohol diente (Chemie-Ing. Techn. 1961, Nr. 10, S. 653 bis 658).

Diesen bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß der Alkohol der Reaktion im Überschuß zugeführt und das sich bildende Wasser im überhitzten, dampfförmigen Zustand schnell aus der Reaktionszone entfernt wird. Auf diese Weise wird die Lage des Reaktionsgleichgewichtes entsprechend schnell auf die Esterseite verschoben.

Man hat hierbei jedoch dem betrieblich wichtigen Energieproblem keine Bedeutung beigemessen. Angesichts der großen Mengen der in einer Betriebsanlage verarbeiteten Reaktionskomponenten, der verhältnismäßig hohen Reaktions Temperaturen sowie der bisher als gegeben hingenommenen Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterungsreaktion müssen erhebliche Wärmemengen aufgewendet werden.

Die Aufgabe bestand deshalb darin, daß an sich bekannte Verfahren zur Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen dergestalt zu verbessern, daß der erforderliche relativ hohe Energieaufwand wesentlich reduziert wird. Ferner sollte auch ein Reaktor geschaffen werden, der das Erreichen einer möglichst geringen Säurezahl bei maximalem Durchsatz gestattet.

Die Lösung besteht bei einem Verfahren der oben beschriebenen Gattung darin, daß die Reaktion in zwei Stufen bei

2503195

einem Druck von 2 bis 30 bar sowie einer Temperatur von mehr als 200° C durchgeführt wird, wobei die Veresterung in der ersten Stufe zunächst bis zu einer Säurezahl von 10 bis 5 und anschließend in der zweiten Stufe bis zu einer Säurezahl von weniger als 0,5 verläuft und wobei ferner in die erste Stufe Alkohol-Wasser-Dampf, gegebenenfalls Alkohol-Wasser-Azeotropdampf mit einem Molverhältnis von Alkohol zu Fettsäure von 1,2 : 1 bis 5 : 1 und in die zweite Stufe reiner Alkoholdampf in einem Molverhältnis von Alkohol zu Fettsäure von 1 : 1 bis 3 : 1 eingeleitet wird.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterungsreaktion unter den bekannten übrigen Bedingungen bei Temperaturen von mehr als 200° C und bei einem Druck von 2 bis 30 bar merklich ansteigt. Dies gilt jedenfalls, bis die Reaktion von einer Ausgangssäurezahl von etwa 200 bis auf eine Säurezahl von ungefähr 8 bis 5 fortgeschritten ist. Es konnte ferner festgestellt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Bereich der Reaktion bei einem Druck von 11 bar nennenswert größer ist als bei 6 bar, wohingegen bei weiterem Fortschreiten der Reaktion von einer Säurezahl von etwa 5 bis herunter auf weniger als 0,5 ein Druck von 6 bar überraschenderweise zu einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit als bei einem Druck von 11 bar führt.

Hierbei müssen die Verweilzeiten in beiden Stufen so gewählt werden, daß sich die Säurezahlen in den angegebenen Grenzen einstellen.

Dieses Phänomen kann möglicherweise mit der Druckabhängigkeit der Löslichkeit des Alkohols und des Wassers in dem flüssigen Gemisch aus Fettsäure und Ester erklärt werden. Geht man nämlich davon aus, daß die Reaktion in der flüssigen Phase abläuft, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Löslichkeit des Alkohols und des Wassers in der flüssigen Phase. Je höher die Löslichkeit für Alkohol bei gleichzeitig niedrigerer Löslichkeit für Wasser ist,

609831/0936

2503195

4

umso schneller wird das Gleichgewicht der Veresterungsreaktion zur Esterseite hin verschoben. Es hat den Anschein, daß das Verhältnis der Löslichkeit von Alkohol zu Wasser bei der Fettsäure-Veresterung sowohl vom Druck als auch von der Säurezahl abhängig ist und daß dieses Verhältnis bei den genannten Säurezahlen und Drucken optimal ist.

Daher besteht eine besonders zweckmäßige Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß der Druck in der ersten Stufe 5 bis 30 bar und in der zweiten Stufe 2 bis 9 bar beträgt, wobei jedoch der Druck in der ersten Stufe stets größer ist als der Druck in der zweiten Stufe.

Auf diese Weise kann man erreichen, daß die Reaktion stets mit der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit abläuft. Darüberhinaus bietet das 2-Stufen-Verfahren mit Druckabstufung erhebliche energetische Vorteile, denn sie ermöglicht nicht nur die fühlbare, sondern auch die latente Wärme des die erste Stufe verlassenden Alkohol-Wasser-Dampfgemisches zum Aufheizen und Verdampfen des in die zweite Stufe eintretenden Alkohols auszunutzen.

Zur Durchführung des Gegenstromverfahrens wird ferner unten in die zweite Stufe reiner, überhitzter Alkoholdampf mit einem Molverhältnis von Alkohol zu Fettsäure von 1,2 : 1 bis 3 : 1 bezogen auf den in der ersten Stufe eingesetzten Fettsäuremassenstrom, eingeleitet.

In die erste Stufe wird unten der aus der zweiten Stufe austretende Alkohol-Wasser-Dampf eingeleitet.

- 5 -

609831/0936

Bei der Verwendung von mit Wasser Azeotrope bildenden Alkoholen ist es besonders vorteilhaft, in die zweite Stufe reinen Alkoholdampf im stöchiometrischen Verhältnis zur Fettsäure einzuleiten. In diesem Falle führt man zur Erzielung eines ausreichenden Alkoholüberschusses der ersten Stufe zusätzlich zum Alkohol-Wasser-Dampfgemisch aus der zweiten Stufe noch Alkohol-Wasser-Azeotropdampf zu, welcher aus einer nachgeschalteten Alkoholaufarbeitungsanlage entnommen wird, und zwar mit Molverhältnissen von Alkohol zu Fettsäure von 1,1 : 1 bis 5 : 1 bezogen auf die in der ersten Stufe eingesetzten Fettsäuremassenströme.

Werden die beiden Stufen mit unterschiedlichen Drücken betrieben, muß das aus der zweiten Stufe ausströmende Alkohol-Wasser-Dampfgemisch über einen Verdichter der ersten Stufe zugeleitet werden.

Durch diese Maßnahme erreicht man, daß mit fortschreitender Reaktion die verbleibende Fettsäure einem wachsenden Alkoholüberschuß ausgesetzt wird.

Die Veresterung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines alkalischen Katalysators, wobei sich die Verwendung von NaOH oder KOH besonders empfiehlt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Vorrichtung, die zur Durchführung von Flüssigkeits-Dampf-Reaktionen, insbesondere zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist. Die neue Vorrichtung besteht aus Reaktionsbehältern in Ein- oder Mehrzahl, Wärmeaustauschern, Lagerbehältern, Rohrleitungen, Förderpumpen sowie einer Alkoholaufarbeitungsanlage. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktions-

6

2503195

behälter für die beiden Veresterungsstufen als Glockenbodenkolonnen mit mindestens je 5 Böden ausgebildet sind, wobei die gesamte von den Glocken auf einem Boden eingenommene Fläche 20 bis 40 % der zwischen dem Zu- und Ablaufwehr liegenden Bodenfläche beträgt, daß das Verhältnis von Glockenhöhe zu Glockendurchmesser mindestens 3 : 1 beträgt, daß das Verhältnis der Dampfdurchtrittsfläche durch die auf den Boden aufgesetzten Glocken bezogen auf den freien Kolonnenquerschnitt 0,3 bis 1,6 % beträgt, die auf mindestens je 4 Bohrungen pro Glocke mit Durchmessern von 2 bis 5 mm verteilt sind, welche sich auf dem Umfang der Glocken in 5 bis 20 mm Höhe über dem Boden befinden, daß die Höhe des Auslaufrohres mindestens 80 mm beträgt und daß das Verhältnis von der Höhe des Auslaufrohres zur Höhe des Glockenhalses 1 : 1 bis 3 : 1, vorzugsweise 2 : 1 beträgt.

Durch diese Ausgestaltung erreicht man einerseits trotz der relativ niedrigen Dampfbelastungen einen extrem hohen Flüssigkeitsstand auf jedem Boden, ohne daß diese zum Durchregnen neigen, wodurch die für die Durchführung der Veresterung erforderliche lange Verweilzeit erzwungen wird. Weiterhin wird durch die Anordnung und die Konstruktion der einzelnen Glocken eine gleichmäßige Verteilung der Dampfphase über den wirksamen Kolonnenquerschnitt erzielt, pulsierende Flüssigkeitsströmungen gedämpft sowie ferner dem Dampf beim Austritt aus der Glocke eine hohe Strömungsgeschwindigkeit erteilt. Es empfiehlt sich, die auf die Dampfdurchtrittsfläche bezogene vergleichbare Luftgeschwindigkeit etwa 4 bis 30 m/s, zweckmäßig 15 m/s betragen zu lassen. Dies fördert die Vermischung der Reaktionspartner.

- 7 -

609831/0936



2503195

Eine zweckmäßige Ausgestaltung der Durchströmungsquerschnitte für den Dampf durch die Glocken besteht darin, daß anstelle der Bohrungen in der Glocke in Bodennähe mindestens 4 im wesentlichen senkrecht stehende Schlitzte von 2 bis 5 mm Breite und 5 bis 20 mm Höhe vorgesehen sind.

Bei den hohen Flüssigkeitsständen auf den Böden und den relativ niedrigen Dampfbelastungen werden die Schlitzte jeweils nur zu einem geringen Teil mit Dampf beaufschlagt, während der übrige bleibende untere Teil der Schlitzte von der auf dem Boden stehenden Flüssigkeit verschlossen wird. Die Schlitzte haben gegenüber Bohrungen den Vorteil, daß sie weniger leicht verstopfen. Außerdem steht bei größeren Dampfmen gen jeweils automatisch eine größere Durchtrittsfläche zur Verfügung, da sich der Dampf gegebenenfalls einen größeren Querschnitt freiblasen kann.

Es ist fernerhin zweckmäßig, daß die Zu- und Ablaufwehre mindestens die Höhe des den Flüssigkeitsstand bewirkenden Ablaufrohres aufweisen sowie in Bodennähe Schlitzte besitzen, durch welche die Flüssigkeit zu- und abströmt.

Hierdurch wird zusammen mit der erfindungsgemäßen Ausgestaltung der Glocken die Flüssigkeitsströmung auf den einzelnen Böden gedämpft und eine gleichmäßige Verteilung des Dampfes über den wirksamen Bodenquerschnitt gefördert.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung besteht weiterhin darin, daß im Glockenhals eine Blende mit einer Bohrung von 2 bis 10 mm vorhanden ist.

2503195

Bei größeren Kolonnenböden (Durchmesser größer als 300 mm) muß der auf den Boden sich stärker ausbildende Flüssigkeitsgradient bei der Gestaltung der Glocken berücksichtigt werden. Ein gleichmäßiges Ansprechen des Bodens, d. h. eine gleichmäßige Verteilung des Dampfes auf alle Glocken des Bodens ist nämlich nur gewährleistet, wenn der sogenannte trockene Druckverlust des Bodens (dieser wird gemessen, wenn der Boden nur vom Dampf durchströmt und dabei nicht mit Flüssigkeit beaufschlagt wird) mindestens doppelt so groß ist wie der durch den Flüssigkeitsgradienten hervorgerufene hydrostatische Höhenunterschied zwischen Zu- und Ablauf. Der trockene Druckverlust wird erfindungsgemäß durch den Einbau einer Blende mit einer Bohrung von 2 bis 10 mm erzielt. Die effektiv erforderliche Blendengröße kann durch einfachen Versuch festgelegt werden.

Es ist fernerhin möglich, den trockenen Druckverlust durch einen hinreichend kleinen Abstand zwischen der Oberkante des Glockenhalses und dem oberen Teil der Glocke zu realisieren. Hierdurch kann man sich den Gegebenheiten des Bodens, d. h. insbesondere dessen Durchmesser anpassen.

Dies geschieht erfindungsgemäß dadurch, daß der Abstand zwischen der Oberkante des Glockenhalses und dem oberen Teil der Glocke 1 bis 3 mm beträgt.

In den folgenden Figuren ist das erfindungsgemäße Verfahren in verschiedenen Modifikationen sowie die Ausgestaltung der Reaktionsvorrichtung beispielhaft dargestellt. Es zeigen:

9

- Fig. 1 ein Verfahrensschema zur kontinuierlichen Veresterung von Fettsäuren mit Methylalkohol
- Fig. 2 ein Verfahrensschema gemäß Fig. 1, jedoch für mit Wasser Azeotrope bildende Alkohole
- Fig. 3a einen Längsschnitt durch einen Boden des Reaktors
- Fig. 3b eine Draufsicht auf einen Boden
- Fig. 3c eine vergrößerte Darstellung einer Glocke mit senkrecht stehenden Schlitzten
- Fig. 3d eine vergrößerte Darstellung einer Glocke mit einer Blende im Glockenhals
- Fig. 4 einen schematischen Längsschnitt durch eine Stufe des Reaktors.

Das Verfahren (Fig. 1) gliedert sich in den links dargestellten Teil für die Veresterung und in den rechts dargestellten Teil für die Alkoholaufarbeitung. Der Reaktor besteht aus den beiden Stufen K1, K2, welche zur Verdampfung des bei der Reaktion entstehenden Wassers mit einer Beheizung ausgerüstet sind. Die zu veresternde Fettsäure wird mittels Pumpe P1 zusammen mit einem alkalischen Katalysator über die Wärmeaustauscher W1 und W2, in denen sie auf mehr als 200° C erhitzt wird, unter einem Druck von 11 bar in die Stufe K1 gedrückt. Dabei findet in W1 im Gegenstrom ein Wärmeaustausch zwischen Fettsäure und dem aus der Stufe K2 des Reaktors mit der Veresterungstemperatur von mehr als 200° C austretenden Ester statt. Die Fettsäure gelangt dann in den Kopf der

609831/0936

2503195

10

Stufe K1, von wo sie im Gegenstrom zu den aufsteigenden Alkoholdämpfen die Stufe K1 nach unten durchströmt. Die Verweilzeit in der Stufe K1 ist so gewählt, daß an deren Austritt ein Ester-Fettsäuregemisch mit einer Säurezahl von etwa 8 anfällt. Dieses Gemisch wird dann über das Entspannungsventil X2 von 11 bar auf 6 bar entspannt und in den Kopf der Stufe K2 aufgegeben. Die Stufe K2 wird von der Flüssigkeit wiederum im Gegenstrom zu dem aufsteigenden Alkohol-Wasser-Dampf durchströmt. Die Verweilzeit in der Stufe K2 ist dergestalt gewählt, daß an deren Austritt ein Ester mit einer Säurezahl von weniger als 0,5 anfällt. Der Ester wird im Wärmeaustauscher W1 abgekühlt, durch das Ventil X1 auf Atmosphärendruck entspannt und schließlich als Fertigprodukt in das nicht dargestellte Tanklager geleitet.

Der flüssige Alkohol wird im Tank B2 gelagert. Mittels Pumpe P2 wird dieser im Wärmeaustauscher W4 im Gegenstrom zu dem aus dem Kopf der Stufe K1 austretenden dampfförmigen, überhitzten Alkohol-Wasser-Gemisch erwärmt, verdampft und überhitzt, wobei das aus der Stufe K1 austretende Dampfgemisch entsprechend abgekühlt, kondensiert und unterkühlt wird. Um das Gleichgewicht der Reaktion möglichst schnell auf die Esterseite zu verschieben, wird Alkohol im Überschuß und zwar je nach Qualität der eingesetzten Fettsäure mit einem Molverhältnis von Alkohol zu Fettsäure von 1,2 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt.

Die Verdampfung des Alkohols im Wärmeaustausch mit dem kondensierenden Alkohol-Wasser-Gemisch aus dem Kopf der Stufe K1 ist mit einem sehr guten Wirkungsgrad erst durch die gewählten unterschiedlichen Drucke in den Stufen K1 und K2 möglich, weil auf diese Weise ein relativ sehr gro-

2503195

44

Des Temperaturgefälle im Wärmeaustauscher W4 zur Verfügung steht.

Vor dem Einspeisen des Alkoholdampfes unten in die Stufe K2 wird dieser noch im Wärmeaustauscher W3 auf über 200° C überhitzt.

Der am Kopf der Stufe K2 mit etwa 6 bar austretende überhitzte Alkoholdampf, der das in dieser Stufe entstandene Reaktionswasser enthält, wird im Verdichter V auf 11 bar verdichtet und schließlich mittels Wärmeaustauscher W9 auf die Veresterungstemperatur von mehr als 200° C gebracht, bevor er unten in die Stufe K1 eingeleitet wird.

Das aus der Stufe K1 austretende dampfförmige, überhitzte Alkohol-Wasser-Gemisch wird im Wärmeaustauscher W4 abgekühlt, kondensiert, unterkühlt und schließlich mittels Ventil X3 auf Atmosphärendruck entspannt und in den Tank B1 geleitet.

Die Tanks B1, B2 dienen der Entkoppelung der Veresterung von der Alkohol-Aufarbeitung, in welcher das bei der Veresterung entstehende Wasser von dem im stöchiometrischen Überschuß im Kreislauf gefahrenen Alkohol getrennt wird.

Die Alkohol-Aufarbeitungsanlage besteht aus der Rektifizierungssäule K3 mit dem Sumpfverdampfer W7, dem Kopfkondensator W8 und dem Vorwärmer W6. Im Wärmeaustauscher W5 findet eine Wärmerückgewinnung zwischen den ein- und austretenden Stoffen statt. Durch den Abscheider A1 wird aus der Stufe K1 mitgerissene Fettsäure bzw. Ester aus dem Abwasser entfernt.

2503195

12

Bekanntlich bilden fast alle Alkohole mit Wasser Azeotrope. Die Aufarbeitung eines azeotropen Alkohol-Wasser-Gemisches in die reinen Komponenten Alkohol und Wasser ist jedoch nur durch relativ aufwendige Verfahren möglich. Aus diesem Grund wird in der Aufarbeitung bewußt auf die Herstellung eines reinen Alkohols verzichtet. Man arbeitet das Gemisch nur bis zum alkoholreichen Azeotrop auf, welches dann zur Erzielung des erforderlichen Alkoholüberschusses an geeigneter Stelle in den Prozeß zurückgeführt wird, so daß der relativ geringe Wassergehalt im Azeotrop auf den Fortgang der Veresterung praktisch keinen Einfluß mehr hat.

Fällt bei der Veresterungsreaktion ein solches azeotropes Alkohol-Wasser-Gemisch an, dann ist es sinnvoll, das oben gemäß Fig. 1 beschriebene Verfahren entsprechend Fig. 2 abzuändern. Es werden in beiden Darstellungen für gleiche Aggregate die gleichen Bezeichnungen verwendet. Von dem Verfahren gemäß Fig. 1 unterscheidet sich das Verfahren gemäß Fig. 2 dadurch, daß unten in die Niederdruckstufe K2 reiner, überhitzter Alkoholdampf genau im stöchiometrischen Verhältnis zum gesamten bei der Veresterung umgesetzten Fettsäuremassenstrom eingeleitet wird, daß das aus der Alkoholaufarbeitung kommende alkoholreiche, azeotrope Alkohol-Wasser-Gemisch im Tank B3 gesammelt und von dort mittels der Pumpe P4 über den Wärmeaustauscher W4 auf der Niederdruckseite des Verdichters V dem Veresterungsprozeß wieder zugeführt wird. Zusammen mit dem am Kopf der Niederdruckstufe K2 abgezogenen Alkohol-Wasser-Gemisch wird es dann verdichtet, auf Veresterungstemperatur gebracht und in die Hochdruckstufe K1 eingeleitet, wo der relativ geringe Wasseranteil des Azeotrops auf den Fortgang der Veresterungsreaktion praktisch keinen Einfluß mehr hat. Zusätzlich zu dem aus der zweiten Stufe

2503195

13

kommenden Alkohol soll mit dem im Kreislauf gefahrenen azeotropen Gemisch der Stufe K1 maximal Alkohol im Mol-verhältnis Alkohol zu Fettsäure von 2 : 1, bezogen auf den in der ersten Stufe eingesetzten Fettsäuremassenstrom zugeführt werden, um den zur schnellen Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Esterseite erforderlichen Alkoholüberschuß zu erzielen.

Die Aufbereitungsanlage für Alkohol entspricht im wesentlichen derjenigen in Fig. 1, wobei allerdings die speziellen Anforderungen hinsichtlich der Aufarbeitung des Alkohol-Wasser-Gemisches bis zum alkoholreichen Azeotrop berücksichtigt werden müssen.

Eine gewisse Vereinfachung des Verfahrens läßt sich dadurch erzielen, daß man die Veresterung statt bei zwei verschiedenen lediglich bei einem Druck zwischen 2 bis 30 bar durchführt. Allerdings treten die dargestellten Vorteile des Zweidruckverfahrens in etwas geringerem Maße in Erscheinung.

Anstelle der beiden Reaktionsbehälter K1 und K2 kann in diesem Falle ein einziger Reaktor verwendet werden, der so ausgelegt sein muß, daß die Verweilzeit des flüssigen Reaktionspartners ausreicht, um die Veresterung bis zu einer Säurezahl von weniger als 0,5 durchzuführen. Der Verdichter 7 entfällt. Allerdings kann dann aufgrund der fehlenden Druck- und damit Temperaturdifferenz im Wärmeaustauscher 14 die vorhandene Wärmeenergie des am Kopf des Reaktors anfallenden Alkohol-Wasser-Gemisches nur begrenzt zurückgewonnen werden. Dies hat zur Folge, daß das Kopfprodukt vor der Entspannung in den Tank B1 zusätzlich mit Kühlwasser kondensiert und unterkühlt und außerdem der dem Reaktor zugeführte Alkohol, gegebenen-

2503195

14

falls auch das im Kreislauf gefahrene Alkohol-Wasser-Gemisch, hinter W4 in zusätzlichen Wärmeaustauschern verdampft und überhitzt werden muß.

Für den Fall, daß bei der Veresterung ein azeotropes Alkohol-Wasser-Gemisch anfällt, teilt man den Reaktor zweckmäßigerweise in zwei Reaktionszonen auf, der Vorveresterungszone und der Endveresterungszone. In die Endveresterungszone, in welcher bis zu einer Säurezahl von weniger als 0,5 verestert wird, leitet man reinen Alkoholdampf im stöchiometrischen Verhältnis zum gesamten bei der Veresterung umgesetzten Fettsäuremassenstrom ein. Das im Kreislauf gefahrene alkoholreiche azeotrope Alkohol-Wasser-Gemisch aus der Alkoholaufbereitungsanlage führt man dem Prozeß unterhalb der Vorveresterungsstufe zu, maximal im Molverhältnis Alkohol zu Fettsäure von 2 : 1 bezogen auf den insgesamt umgesetzten Fettsäuremassenstrom.

Dabei ist die Verweilzeit in der Vorveresterungsstufe so zu bemessen, daß an deren Austritt je nach Art der eingesetzten Fettsäure Säurezahlen zwischen 5 und 20 erzielt werden. Dadurch ist gewährleistet, daß der im azeotropen Gemisch und im aus der Endveresterungszone austretenden Alkohol-Wasser-Dampfgemisch enthaltene Wasseranteil praktisch keinen Einfluß auf den Fortgang der Veresterungsreaktion hat.

Die übrigen Verfahrensschritte sowie die Alkoholaufarbeitung entsprechen den anhand Fig. 1 und Fig. 2 beschriebenen Verfahren.



15

Der erfindungsgemäße Reaktionsbehälter (Fig. 4) für eine Stufe ist als Glockenbodenkolonne mit mindestens 5 Böden ausgebildet. Die gesamte von den Glocken 11 (Fig. 3a, b, c) auf dem Boden 12 eingenommene Fläche 13 beträgt 30 % der zwischen dem Zulaufwehr 14 und dem Ablaufwehr 15 liegenden Bodenfläche. Das Verhältnis von der Höhe 16 der Glocken 11 zum Durchmesser 17 der Glocken 11 beträgt 3 : 1. In den Glocken 11 sind 8 Bohrungen 18 mit Durchmessern von 4 mm auf dem Umfang der Glocken 11 gleichmäßig verteilt angeordnet. Diese Bohrungen 18 befinden sich in 10 mm Höhe über dem Boden 12. Die Durchtrittsfläche durch die Bohrungen 18 für den Dampf beträgt 1,2 % bezogen auf den freien Kolonnenquerschnitt. Die Höhe 20 des Ablaufrohres 19 beträgt 90 mm. Das Verhältnis von der Höhe 20 des Ablaufrohres 19 zur Höhe 22 des Glockenhalses 23 beträgt 2 : 1.

In einer besonderen Ausgestaltung der Glocken 11 (Fig. 3c) sind anstelle der Bohrungen 18 in der Glocke 11 in der Nähe des Bodens 12 4 senkrecht stehende Schlitzze 18a von 3 mm Breite und 15 mm Höhe vorgesehen.

Die Zu- und Ablaufwehre 14, 15 (Fig. 3a) weisen eine Höhe 24 auf, welche größer ist als die Höhe 20 des Auslaufrohres 19, wodurch der Flüssigkeitsstand auf dem Boden 12 bewirkt wird. Die Wehre 14, 15 besitzen ferner in der Nähe des Bodens 12 Schlitzze 21.

Bei einer Ausführung der Böden mit Durchmessern von mehr als 300 mm ist jeweils in dem Glockenhals 23 (Fig. 3d) eine Bohrung 26 von 2 bis 10 mm vorgesehen. Der hierdurch bewirkte trockene Druckverlust ist mindestens doppelt so groß wie der hydrostatische Höhenunterschied der Flüssigkeit zwischen Zulauf und Ablauf und beträgt mindestens etwa 15 bis 20 mm WS.

Eine andere Möglichkeit, den erforderlichen trockenen Druckverlust zu bewirken ist in Fig. 3c dargestellt. Dort ist der Abstand 25 zwischen der Oberkante des Glockenhalses 23 und

der Glocke 11 1 bis 3 mm groß. <sup>16</sup>

17

Beispiele

1. Unter Verwendung einer Reaktionskolonne gemäß Fig. 4 mit einem inneren Durchmesser von 213 mm und 12 Glockenböden entsprechend Fig. 3a, 3b, 3c wurde das Verfahren wie folgt betrieben:

Ein Fettsäuregemisch, bestehend aus C16- und C18- Fettsäure mit einer Säurezahl (SZ) von ca. 200, wurde auf den ersten, d. h. obersten Kolonnenboden flüssig aufgegeben. In der Fettsäure war der Katalysator, in Methanol gelöste Kalilauge, homogen verteilt. Das Methanol wurde unterhalb des zwölften, des untersten

Bodens, im überhitzten dampfförmigen Zustand zugeführt, so daß die Fettsäure im Gegenstrom zum in der Kolonne aufsteigenden Methanol verestert wurde. Um die Reaktion möglichst schnell auf die Esterseite zu verschieben, wurde bei den Versuchen ein Molverhältnis Alkohol zu Fettsäure von 3 : 1, bezogen auf den zu Beginn der Reaktion eingesetzten Fettsäuremassenstrom, gefahren.

Das bei der Reaktion nicht umgesetzte Methanol wurde zusammen mit dem bei der Reaktion entstandenen Wasser dampfförmig am Kolonnenkopf, der Ester aus dem Kolonnensumpf abgezogen.

Zur Deckung der Wärmeverluste und zur Verdampfung des bei der Reaktion entstandenen Wassers war die Kolonne mit einer elektrischen Beheizung ausgerüstet. Bei den nachstehend aufgeführten Versuchen wurden außer dem Reaktionsdruck alle anderen Versuchsparameter konstant gehalten.

2503195

Die Betriebsdaten waren:

Fettsäure-Volumenstrom

Methanol-Volumenstrom

Veresterungstemperatur

Katalysatorkonzentration

48

80 l/h )

30 l/h )

240° C

0,065 Gew.-% KOH be-

zogen auf die

Fettsäure

Molverhältnis  
1 : 3

Die nachfolgend angegebenen Säurezahlen gelten für den aus dem Sumpf der Kolonne abgezogenen Ester und wurden gemessen, nachdem sich in der Kolonne ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte und die stündlich gemessenen Säurezahlen über einen Zeitraum von 3 Stunden konstant geblieben waren.

Versuchsserie A: Ausgangssäurezahl der Fettsäure SZ = 200

Versuch A 1: Reaktionsdruck 11 bar ergibt im Sumpf eine Säurezahl von 8,0.

Versuch A 2: Reaktionsdruck 6 bar ergibt im Sumpf eine Säurezahl von 30,9.

Versuchsserie B: Ausgangssäurezahl des Fettsäure-Ester-Gemisches SZ = 12; das Einsatzmaterial wurde in der Versuchsserie A unter den gleichen Versuchsbedingungen bereits vorverestert.

Versuch B 1: Reaktionsdruck 11 bar ergibt im Sumpf eine Säurezahl von 0,2.

Versuch B 2: Reaktionsdruck 6 bar ergibt im Sumpf eine Säurezahl von 0,08.

2503195

49

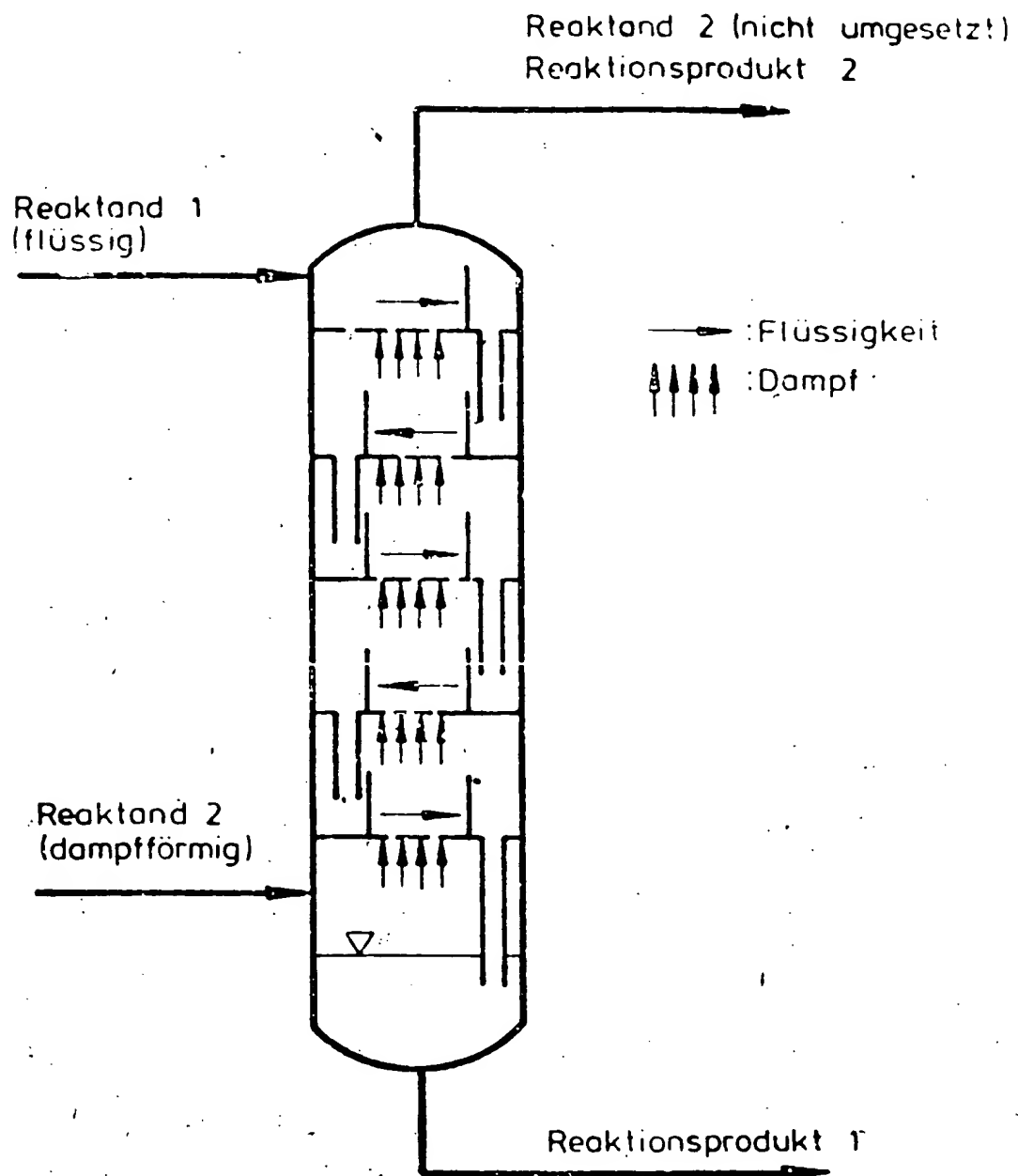
Bei einem Vergleich der Versuchsserie A mit der Versuchsserie B wird deutlich, daß die Vorveresterung im Säurezahlbereich  $200 > SZ > 12$  bis 8 bei dem höheren Druck von 11 bar schneller abläuft als beim niedrigeren Druck von 6 bar, während es bei der Endveresterung im Säurezahlbereich 12 bis  $8 > SZ > 0,1$  genau umgekehrt ist. Hierdurch kommt auch der Vorteil des Zweidruckprinzips zum Ausdruck. Je niedriger die geforderte Endsäurezahl ist, um so vorteilhafter wird es, den Druck in der Endveresterungsstufe abzusinken.

2. Unter Verwendung der gleichen Glockenbodenkolonne wie in Fig. 4 wurde das Verfahren gemäß Fig. 2 wie folgt betrieben:

Myristinsäure ( $SZ = 237$ ) wurde mit Isopropanol zu Isopropylmyristat (IPM) verestert. Analog zu den beschriebenen Versuchen zur Herstellung von Methylester wurden für IPM folgende Ergebnisse erzielt.

Vorveresterung mit Isopropanolazeotropdampf:

Fettsäure-Volumenstrom	30	1/h	} Molverhältnis 1:3
Isopropanolazeotrop-Volumenstrom	29,6	1/h	
(87,8 Gew.-% Isopropanol, 12,2 Gew.-% Wasser)			
Veresterungstemperatur	240	°C	
Katalysatorkonzentration	0,1	Gew.-% KOH bezogen auf die Fettsäure	



Translation of  
German Patent 2503195

Process and Apparatus for the Continuous  
Esterification of Fatty Acids with Alcohols

Applicant: Henkel & Cie GmbH.  
Inventors: Norbert Bremus, Lutz  
Jeromin, Fritz Neumann,  
and Eberhard Peukert

The invention concerns a process and an apparatus for the continuous esterification of fatty acids with alcohols in counter-current flow in the presence of a catalyst.

Various esterification processes are already known. Fatty acids have already been esterified continuously with alcohol at atmospheric pressure in a plate-type column in countercurrent flow (Chemiker-Zeitung/Chem. Apparatur, Vol. 87 1963, No. 18, pp. 661-6). Also, a reaction cascade for the esterification of fatty acids with water-soluble alcohols has already been proposed (Chemische Technik, Vol. 24, No. 4, April, 1972, pp. 208, 209).

Furthermore, resin acid has already been esterified with methanol under high pressure at temperatures above 250 C. (Chemical Engineering Series, Groggins, pp. 638-9).

Finally, a two-stage process has become known for continuous reaction processes in which alcohols are involved as reaction partners. In these, the reactions are carried out in a pre-reactor and the distillation section of a rectifying column, the enriching column of which served for the separation of an alcohol azeotrope from the excess alcohol (Chemie-Ing. Techn., 1961, No. 10 pp. 653-8).

It is common to these known processes that the alcohol is added to the reaction in excess and the water formed is removed rapidly from the reaction zone in the superheated, vaporous state. In this manner the state of the reaction equilibrium is shifted correspondingly rapidly to the ester side.

However, no significance has been attributed hereby to the operationally-important energy problem. In view of the large quantities of the reaction components processed in a plant, the relatively high reaction temperatures, as well as the reaction velocity of the esterification hitherto accepted as given, considerable quantities of heat must be employed.

The problem therefore consisted of improving the process known as such for the esterification of fatty acids with alcohols such that the requisite relatively high energy consumption is reduced substantially. Further, a reactor should also be produced which allows the attainment of the lowest possible acid value at maximum throughput.

The solution consists therein, in the case of a process of the sort described above, that the reaction is carried out in two stages at a pressure of 2 to 30 bar, as well as a temperature of more than 200°C., whereby the esterification proceeds in the first stage first to an acid value of ten to five and, following that, in the second stage to an acid value of less than 0.5 and whereby, further, in the first stage alcohol-water vapor, or alcohol-water azeotrope vapor as the case may be, with a molar ratio of alcohol to fatty acid of 1.2:1 to 5:1 and in the second stage pure alcohol vapor is introduced in a molar ratio of alcohol to fatty acid of 1:1 to 3:1.

The basis of the invention is the surprising knowledge that the reaction velocity of the esterification reaction increases noticeably under the known remaining conditions at temperatures of more than 200°C. and at a pressure of 2 to 30 bar. This is valid in any case until the reaction has progressed from an initial acid value of about 200 to an acid value of approximately eight to five. It could be determined further that the reaction velocity in this range of the reaction is considerably greater at a pressure of 11 bar than at 6 bar, whereas in the further progress of the reaction from an acid value of about five down to less than 0.5 a pressure of 6 bar leads surprisingly to a greater reaction velocity than at a pressure of 11 bar.

Hereby the residence times in both stages must be chosen in such a way that the acid values appear in the specified limits.

This phenomenon can be explained possibly by the pressure dependency of the solubility of alcohol and water in the liquid mixture of fatty acid and ester. If one proceeds namely therefrom that the reaction takes place in the liquid phase, then the reaction velocity is dependent on the solubility of the alcohol and the water in the liquid phase. The higher the solubility for alcohol is with simultaneous lower solubility for water, the more rapidly is the equilibrium of the esterification reaction shifted there to the ester side. It appears that the ratio of the solubility of alcohol to water in the fatty acid esterification is dependent on both the pressure and the acid value and that this ratio is optimal at the acid values and pressures mentioned.

Therefore, an especially suitable arrangement of the process according to the invention consists therein that the pressure in the first stage amounts to 5 to 30 bar and in the second stage to two to nine bar, whereby however the pressure in the first stage is always higher than the pressure in the second stage.

In this manner one can arrive at the point where the reaction always takes place with the maximum reaction velocity. Over and above that, the two-stage process with pressure gradation offers considerable energy advantages, since it makes it possible to utilize not only the sensible, but also the latent, heat of the alcohol-water vapor mixture leaving the first stage for the heating up and the vaporization of the alcohol entering into the second stage.

The alcohol-water vapor going out of the second stage is introduced below into the first stage.



With the use of alcohols that form azeotropes with water it is especially advantageous to introduce into the second stage pure alcohol vapor in stoichiometric proportion to the fatty acid. In this case, for the attainment of an adequate alcohol excess one adds to the first stage, in addition to the alcohol-water vapor mixture from the second stage, alcohol-water azeotrope vapor which is taken from an alcohol processing unit inserted later, and indeed with molar ratios of alcohol to fatty acid of 1.1:1 to 5:1 based on the mass flow of fatty acid added in the first stage.

If both the stages are carried out with different pressures, the alcohol-water vapor mixture issuing from the second stage must be conducted to the first stage by way of a compressor.

By means of these measures the result is that with progressing reaction the remaining fatty acid is exposed to an increasing alcohol excess.

The esterification takes place preferably in the presence of an alkaline catalyst, whereby the use of NaOH or KOH is especially to be recommended.

Furthermore, a subject of the invention is an apparatus which is suited to the carrying out of liquid-vapor reactions, especially to the carrying out of the process according to the invention. The new apparatus consists of single or multiple reaction vessels, heat exchangers, storage vessels, piping, pumps, as well as an alcohol processing unit. The apparatus is characterized in that the reaction vessels for both esterification stages are formed as bubble cap plate columns with at least five plates each, whereby the total surface <sup>lying between the</sup> feed and discharge weirs; that the ratio of bubble cap height to bubble cap diameter amounts to at least 3:1; that the ratio of the cross-sectional area for vapor flow\* through the bubble caps set on the plate amounts to 0.3 to 1.6% based on the free column cross section, which flow areas are distributed as at least four holes, with diameters of two to five mm. per bubble cap, which areas are located on the circumference of the bubble cap at a height of 5 to 20 mm. above the plate; that the height of the discharge tube amounts to at least 80 mm.; and that the ratio of the height of the discharge tube to the height of the bubble cap neck amounts to 1:1 to 3:1, preferably 2:1.

*(discharge by the bubble cap on plate amounts to 20 to 40% of the plate surface)*

By this arrangement one obtains on one hand, in spite of the relatively low vapor loads, an extremely high liquid level on each plate without these tending toward raining through, by which the long residence time necessary for carrying out the esterification is forced. Furthermore, by means of the arrangement and construction of the individual bubble caps a uniform distribution of the vapor phase above the effective column cross section is obtained, pulsating liquid streams are treated with vapor, as well as further a high flow velocity is imparted to the vapor as it leaves the bubble cap. It is to be recommended to allow the comparable air velocity, based on the cross-sectional area for vapor flow, to amount to about 4 to 30 m./s.,

\*Tr. note: Literally, "vapor flow through surface"

- Fig. 1 a process schematic for the continuous esterification of fatty acids with methyl alcohol
- Fig. 2 a process schematic according to Fig. 1, however for alcohols that form azeotropes with water
- Fig. 3a a longitudinal section through a plate of the reactor
- Fig. 3b a top view onto a plate
- Fig. 3c an enlarged representation of a bubble cap with vertically standing slits
- Fig. 3d an enlarged representation of a bubble cap with a baffle in the bubble cap neck
- Fig. 4 a schematic longitudinal section through a stage of the reactor.

The process (Fig. 1) is arranged for the esterification in the section shown on the left and for the alcohol processing in the part shown on the right. The reactor consists of both stages K1 and K2, which are equipped with heating for the vaporization of the water formed in the reaction. The fatty acid to be esterified is pushed by means of pump P1 together with an alkaline catalyst over the heat exchangers W1 and W2, in which it is heated to more than 200°C., under a pressure of 11 bar into the stage K1. Thereby in W1 in countercurrent flow a heat exchange takes place between fatty acid and the ester leaving stage K2 of the reactor with the esterification temperature of more than 200°C. The fatty acid comes then into the top of stage K1, from where it flows in countercurrent flow to the rising alcohol vapors through the stage K1 downwards. The residence time in the stage K1 is so chosen that on leaving an ester-fatty acid mixture with an acid value of about eight results. This mixture is then reduced over the relief valve X2 from 11 bar to 6 bar and fed into the top of the stage K2. The stage K2 is flowed through by the liquid again in countercurrent flow to the rising alcohol-water vapor. The residence time in the stage K2 is so chosen that on leaving an ester with an acid value of less than 0.5 results. The ester is cooled down in the heat exchanger W1, reduced to atmospheric pressure through the valve X1, and finally led as finished product into the storage tank not shown.

The liquid alcohol is stored in the tank B2. By means of pump P2 this is warmed, vaporized, and superheated in the heat exchanger W4 in countercurrent flow to the vaporous, superheated alcohol-water mixture coming from the top of the stage K1, whereby the vapor mixture coming out of the stage K1 is suitably cooled down, condensed, and subcooled. In order to shift the equilibrium of the reaction as rapidly as possible to the ester side, alcohol is added in excess and indeed, according to the quality of the added fatty acid, with a molar ratio of alcohol to fatty acid of 1.2:1 to 3:1.

The vaporization of the alcohol in the heat exchange with the condensing alcohol-water mixture from the top of the stage K1 is possible with a very good efficiency only through the

the azeotrope has practically no more effect on the progress of the esterification reaction. Additionally, maximum alcohol in the molar ratio alcohol to fatty acid of 2:1, based on the mass flow of fatty acid added in the first stage, should be added to the alcohol coming from the second stage along with the azeotropic mixture recirculating in stage K1, in order to attain the alcohol excess requisite for the rapid shifting of the reaction equilibrium to the ester side.

The processing unit for alcohol corresponds essentially to the one in Fig. 1, whereby, to be sure, the special requirements with regard to the processing of the alcohol-water mixture to the alcohol-rich azeotrope must be considered.

A certain simplification of the process can be achieved by carrying out the esterification only at one pressure between 2 and 30 bar instead of at two different pressures. Of course, the described advantages of the two-pressure process appear in somewhat smaller measure.

Instead of both the reaction vessels K1 and K2, in this case a single reactor can be used, which must be so laid out, that the residence time of the liquid reaction partner suffices to carry out the esterification to an acid value of less than 0.5. The compressor V drops out. Of course, then, on the basis of the lacking pressure difference and resulting lacking temperature difference in the heat exchanger W4, the existing heat energy of the alcohol-water mixture resulting at the top of the reactor can be recovered only to a limited extent. This has as a consequence that the principal product must be condensed and sub-cooled additionally with cooling water before the release into the tank B1 and, moreover, the alcohol added to the reactor, also as the case may be the alcohol-water mixture recirculating, must be vaporized and superheated after W4 in additional heat exchangers.

For the case that an azeotropic alcohol-water mixture results in the esterification, the reactor is divided appropriately into two reaction zones, the pre-esterification zone and the final esterification zone. In the final esterification zone, in which it is esterified to an acid value of less than 0.5, pure alcohol vapor in stoichiometric ratio to the total fatty acid mass flow reacted in the esterification is introduced. The recirculating alcohol-rich azeotropic alcohol-water mixture from the alcohol processing unit is added to the process below the pre-esterification stage, maximally in molar ratio alcohol to fatty acid of 2:1 based on the totally reacted fatty acid mass flow.

Thereby the residence time in the pre-esterification stage is to be so regulated that at their exit acid values between 5 and 20 are obtained according to the kind of fatty acid added. By this means it is guaranteed that the water portion contained in the azeotropic mixture and in the alcohol-water vapor mixture coming out from the final esterification zone has practically no effect on the progress of the esterification reaction.

The remaining process steps, as well as the alcohol processing, correspond to the process described at hand in Fig. 1 and Fig. 2.

The reaction vessel (Fig. 4) for one stage is formed according to the invention ~~is formed~~ as a bubble plate column with at least five plates. The total surface 13 occupied by the bubble caps 11 (Fig. 3a, b, c) on the plate 12 amounts to 30% of the plate surface lying between the feed weir 14 and the discharge weir 15. The ratio of the height 16 of the bubble caps 11 to the diameter 17 of the bubble caps 11 is 3:1. In the bubble caps 11 eight holes 18 with diameters of four mm. are arranged in uniform distribution on the circumference of the bubble caps 11. These holes 18 are at a height of 10 mm. above the plate 12. The cross-sectional area for vapor flow through the holes 18 amounts to 1.2% based on the free column cross-section. The height 20 of the discharge tube 19 is 90 mm. The ratio of the height 20 of the discharge tube 19 to the height 22 of the bubble cap neck 23 amounts to 2:1.

In a special arrangement of the bubble caps 11 (Fig. 3c), in place of the holes 18 close to the plate 12 in the bubble cap 11 four vertically standing slits 18a of three mm. width and 15 mm. height are provided.

The feed and discharge weirs 14, 15 (Fig. 3a) exhibit a height 24, which is greater than the height 20 of the discharge tube 19, by which the liquid level on the plate 12 is effected. Further, the weirs 14 and 15 have slits 21 close to the plate 12.

In a layout of the plates with diameters of more than 300 mm. sometimes a hole 26 of 2 to 10 mm. is provided in the bubble cap neck 23 (Fig. 3d). The dry pressure loss effected hereby is at least twice as great as the hydrostatic height differential of the liquid between inflow and outflow and amounts to at least about 15 to 20 mm. W.C.\*

Another possibility to effect the requisite dry pressure loss is shown in Fig. 3c. There the distance 25 between the upper edge of the bubble cap neck 23 and the bubble cap 11 is one to three mm.

\*Tr. note: W.C. stands for water column.

Experimental Series B: Initial acid value of the fatty acid-ester mixture = 12; the material added was already pre-esterified in the Experimental Series A under the same experimental conditions.

Experiment B1: Reaction pressure 11 bar yields an acid value of 0.2 in the sump.

Experiment B2: Reaction pressure 6 bar yields an acid value of 0.08 in the sump.

In a comparison of the experimental series A with the experimental series B it becomes evident that the pre-esterification in the acid value range 200 > acid value > 12 to 8 runs off more rapidly at the higher pressure of 11 bar than at the lower pressure of six bar, while it is exactly reversed in the final esterification in the acid value range 12 to 8 > acid value > 0.1. Hereby the advantage of the two-pressure principle is also expressed. The lower the required final acid value is, the more advantageous it becomes to lower the pressure in the final esterification stage.

2. With use of the same bubble cap plate column as in Fig. 4 the process according to Fig. 2 was carried out as follows:

Myristic acid (Acid value = 237) was esterified with isopropanol to isopropyl myristate (IPM). Analogously to the experiments described for the preparation of methyl-ester the following results were obtained for IPA.

Pre-esterification with isopropanol azeotrope vapor:

Fatty acid volume flow	30 l./h.*	} molar ratio
Isopropanol azeotrope volume flow	29.6 l./h.)	
(87.8% by weight isopropanol, 12.2% by weight water)		1:3**
Pre-esterification temperature	240°C.	
Catalyst concentration	0.1% by weight KOH based on the fatty acid	

Experiment C1: Reaction pressure 11 bar yields an acid value of 12 in the sump.

Experiment C2: Reaction pressure 6 bar yields an acid value of 40 in the sump.

Final esterification with isopropanol vapor:

Initial acid value of the fatty acid ester mixture = 20	
Fatty acid volume flow	30 l./h.*
Isopropanol volume flow	8.7 l./h.)
Esterification temperature	240 C.
Catalyst concentration	0.1% by weight KOH <sup>+</sup>
(*based on the fatty acids with acid value = 237 added in the pre-esterification)	

\* Tr. note: See Tr. note on p. 9.

\*\* This number is not completely clear on the original copy.

Experiment D1:                      Reaction pressure 11 bar yields an acid value of 0.5 in the sump.

Experiment D2:                      Reaction pressure 6 bar yields an acid value of 0.1 in the sump.

In the pre-esterification the higher pressure has a reaction-accelerating effect. With the final esterification this is reversed. The pre-esterification can be carried out with azeotrope vapor and the final esterification with the stoichiometrically reacted volume flow of isopropanol vapor.

By means of the gradation of the operating pressure in both the stages K1 and K2 the sensible and the latent heat of the alcohol-water vapor coming out of the stage K1 above can be used extensively for the warming and superheating of the alcohol vapor introduced both into stage K2 and into stage K1 below.

At the same pressure in stages K1 and K2 the temperature difference available is smaller.

7. Apparatus according to Claim 5 or 6, characterized in that the feed and discharge weirs 14 and 15 display at least the height 20 of the discharge that effects the liquid level, as well as have slits 21 close to the plate 12.
8. Apparatus according to one or more of the Claims 5 to 7, characterized in that in the bubble cap neck 23 a baffle 26 with a hole of 2 to 10 mm. is present.
9. Apparatus according to one or more of the Claims 5 to 7, characterized in that the distance between the upper edge of the bubble cap neck 23 and the upper part of the bubble cap 11 amounts to one to three mm.

Fig. 1

Fettsäure-Methylester	Fatty acid methyl ester
Fettsäure Katalysator	Fatty acid catalyst
Veresterung	Esterification
Methanol-Aufarbeitung	Methanol processing
Wasser	Water
Ester Säure	Ester acid

Fig. 2

Ester	Ester
Säure Katalysator	Acid catalyst
Veresterung	Esterification
Alkohol-Aufarbeitung	Alcohol processing
Alkohol	Alcohol
Wasser	Water
Säure Ester	Acid ester

Fig. 4

Reaktand 1 (flüssig)	Reactant 1 (liquid)
Reaktand 2 (dampförmig)	Reactant 2 (vaporous)
Reaktand 2 (nicht umgesetzt)	Reactant 2 (unreacted)
Reaktionsprodukt 2	Reaction product 2
Flüssigkeit	Liquid
Dampf	Vapor
Reaktionsprodukt 1	Reaction product 1

60034X 32

E17

HENKEL & CIE GMBH

HENK 27.01.75

27.01.75-DT-503195 (29.07.76) C07c-67 08

DT 2503-195

Continuous fatty acid esterification - in two stage counterflow, gives prod. with low acid value

Continuous counterflow esterification of fatty acids with alcohols in the presence of a catalyst is carried out in two stages at  $> 200^{\circ}\text{C}$  and 2-30 bar, whereby in the first stage, the esterification is carried out to an acid value of 10-5 while alcohol-water vapour, opt. an alcohol-water vapour azeotrope, is led in with a mol. ratio alcohol to fatty acid of 1.2:1 to 5:1, and in second stage, esterification is continued to an acid value  $< 0.5$  while pure alcohol vapour is led in a mol. ratio alcohol to fatty acid of 1:1 to 3:1.

ADVANTAGE

Process reduces the energy consumption compared to prior art processes, and gives prods. with very low acid value.